

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288067

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 C 7/413

G 0 3 C 7/413

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平10-91728

(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月 3 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安倍 章

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 写真用発色現像剤組成物及び現像処理方法

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、しかも現像所において混合溶解作業を必要としない単一液剤構成であつて、かつ使用済み容器の再生使用が可能なプラスチック容器入りのカラー写真感光材料用の発色現像剤組成物を提供する。

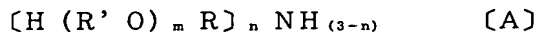
【解決手段】 比重が1.15~1.30の範囲にあり、発色現像主薬として4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホアミドエチル)アニリン又はその塩を含有し、かつ、現像補充液の全構成成分を単一の液剤の中に含有する発色現像用補充液剤を、単一材料より構成された酸素透過速度が4~13ml/24hr.atm/lの容器に充填してなることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用の発色現像剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比重が 1.15～1.30 の範囲にあり、発色現像主薬として 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホアミドエチル)アニリン又はその塩を含有し、かつ、現像補充液の全構成成分を単一の液剤の中に含有する発色現像用補充液剤を、単一材料より構成された酸素透過速度が 4～13 ml/(24 hr. atm. l) (温度 25°C で相対湿度 50% における内容液の単位容積当たり) の容器に充填してなることを特徴とする写真用の発色現像剤組成物。

【請求項 2】 ポリオレフィン樹脂を単一の構成材料として作られた容器に充填されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の発色現像剤組成物。

【請求項 3】 組成物中にさらに下記一般式〔A〕の群から選ばれるアルカノールアミンの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発色現像剤組成物。



(式〔A〕中、m は 0 又は 1、n は 1～3 の整数であり、R は炭素数が 2 から 4 のヒドロキシ置換アルキレン基、R' は炭素数が 1～4 のアルキレン基あるいはヒドロキシ置換アルキレン基である。ただし、m が 0 の場合は、R の炭素数が 2 であれば n は 2 であり、R の炭素数が 3～4 であれば n は 1、2 又は 3 である。また、m が 1 の場合は、R の種類によらず n は 1、2 又は 3 である)。

【請求項 4】 組成物中にポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の発色現像剤組成物。

【請求項 5】 露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を請求項 1～4 のいずれかに記載の発色現像剤組成物を用いて発色現像処理を行うことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理に用いる発色現像剤及びそれを用いる現像処理方法に関するものであり、具体的には、環境負荷の少ない容器に収納された、取扱い性、輸送適性及び保存安定性が高いカラー写真感光材料用の発色現像剤組成物とそれを用いる自動現像機による現像処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にハロゲン化銀写真感光材料の処理、例えばハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理は、基本工程として発色現像工程、脱銀工程及び水洗などの画像安定化工程からなる。発色現像工程では、発色現像主薬と銀塩の反応によって画像状の色素と現像銀が生成する。脱銀工程では、発色現像工程で生じた現像銀が酸化作用を有する漂白剤により銀塩に酸化(漂白)され、

さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着剤によって感光層から除去される。あるいは、漂白定着液によって一段階で銀塩への酸化とその除去が行われる。画像安定化工程は、生成した画像の長期間にわたる安定性を確保するために画像層の雰囲気調節がなされる工程で、水洗、又は水洗と画像安定浴、或いは水洗に代わる安定浴などのいずれかが行われる。各処理工程は、水洗を除いては 1 種類以上の処理薬品を含んだ水溶液(処理液と呼んでいる)を用いて行われる。各処理液は比較的低濃度であるので、そのまま使用できる状態の処理液を処理薬品メーカーが製造し、現像所へ輸送し、保管することは一般に経済面、保管スペース面、あるいは作業面の観点から不適当である。

【0003】 従来、この問題の解決には二通りの方法が行われていた。一つは処理液を構成する処理薬品を処理液構成に応じた比率で混合した粉末薬品混合物を調製してそれを包装したいわゆる固体処理剤の形で現像所へ供給し、現像所でそれを水に溶解して適当な濃度に希釈して処理液として使用する方式であり、もう一つは構成処理薬品を高濃度に溶解して液状濃厚状態にして容器に充填した濃厚液体処理剤の形で現像所へ供給し、現像所でそれを定められた濃度に水などで希釈して処理液として使用する方式である。前者は、米国特許第 2843484 号、同第 2846308 号、カナダ特許第 831、928 号などに記されており、後者は、カラー現像用濃厚液体処理剤については米国特許第 3574619 号、同第 3647461 号、同第 3814606 号及び公開英国特許明細書第 2016723 号に記されている。いずれが有利であるかは、現像所の規模などによっても異なるが、最近増加してきたミニラボ、マイクロラボあるいは店頭ラボと呼ばれる小規模の現像所においては、習熟した技術者はおらず、本格的な付帯設備もないのが普通であり、このような作業条件のもとでは、粉末、顆粒、錠剤などの固形処理剤は、溶解速度が遅いために 40°C 前後の温水を用いて溶解する必要があり、非常に扱いにくい形態であり、またそのための温水供給設備や攪拌設備も必要となる。これに対し、液体処理剤は冷水においても簡単に混合でき、温水供給設備や特別な攪拌設備が不要であるため、小規模現像所に好都合であり、通常的に使用されるようになっている。

【0004】 しかし、液体処理剤は、含有成分が空気酸化されやすく、また、成分相互でも反応しやすい欠点がある。従って、これを防止して長時間の保存安定性を確保するために、液体処理剤を複数のパートに分割したり、酸素透過性の低い容器に収納して酸化を防止するなどの手段がとられている。特に、安定性が最も重視される発色現像剤の場合、アルカリ剤パート、発色現像主薬パート、ヒドロキシルアミンなどの保恒剤パートの 3 つに分割した液体処理剤にするのが通常である。

【0005】 しかしながら、ミニラボなどの小規模現像

所においては、処理液の調製も未習熟者によって行なわれる場合が多く、複数のパートに分割された処理剤は調合ミスの原因になりやすい。この欠点を解消するために、特開昭 6 3 - 1 7 4 5 3 号には、液体の発色現像剤を 1 パートで構成し、かつ、保存安定性を確保するために、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなど、水蒸気透過速度と酸素透過速度の両方が低い材料を用いた容器に収納する方法が開示されている。これによって、1 パートで構成した液体発色現像剤は、常温で 1 0 カ月間保存した後も十分な発色現像主薬の残

存量を維持し、良好な写真性能が確保されたと記載されている。

【0 0 0 6】上記の公報に開示された技術は、発色現像主薬の安定性確保には確かに有効であるが、この技術をもってしても夏期の 3 0 °C を超える高温下での保存や、1 0 カ月以上のより長期間の保存においては、亜硫酸塩が減少し、写真性能の硬調化とカブリの変動が起きることが判り、まだ満足な安定性を有しているとは言えない。また、容器材料の強アルカリ性液剤に対する安定性も十分とはいえない。

【0 0 0 7】空気酸化をほぼ完全に防止できる容器としては、以前からガラス容器が使用されていたが、破損の危険があつて取り扱い性が不便であつた。次いで酸素透過性が低いプラスチック材料と現像処理液に対して安定なプラスチック材料を積層した材料の容器が用いられたが、コストが高だけでなく使用済みの容器を再生使用できないことが環境保全上の短所であつた。環境保全の観点からは、再生使用が可能なことが望まれており、そのためには単一の構成材料から作られていることが必要である。再生使用が可能な単一の材料で酸素透過性の低いプラスチック材料には、ポリエステル、ナイロンなどがあるが、いずれも強アルカリ性の現像処理剤に対して化学的に十分な安定性を持たない。一方、現像処理液に対して安定な再生使用が可能な単一の材料にはポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンがあるが、酸素透過性が大きく空気酸化を防止できない難点がある。

【0 0 0 8】さらに、再使用を経済的負担を少なく行うには、容器を薄くして材料そのものを減量することと、同時に使用済み容器を押しつぶして減容できることがとくに望まれることである。このような要求特性をみたす具体的なプラスチック容器は、厚みが 1 mm 以下であるが、ポリエチレンボトルやポリプロピレンボトルの場合、このような薄い厚みの容器は、酸素透過性がさらに大きくなり、現像液のような酸化を受けやすい処理液の保存には一層不向きである。したがって、再生使用が可能であり、現像組成物に対して安定で、かつ酸素透過性が十分に低い現像処理剤組成物用の容器が、強く要望されている。なお、本明細書中の「再生使用」という用語は、使用済みの容器をリサイクル工程を経て新しい容器

に再生して使用することを意味しており、同一の容器を反復使用する「再使用」ではないことを念のため付言しておく。

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】したがって、容器充填型の発色現像組成物に関して必要とされる機能は、

(1) 環境負荷に関しては、再生使用が可能な材料で、かつ使用材料が少量で足りて、リサイクル工程の負荷が少ないこと、(2) 現像作業面に関しては、処理液の調製(調液)操作が不要で取扱性のよいこと、(3) 処理液の性能に関しては、長期間にわたる保存期間にも空気酸化によって処理液や処理剤容器が着色したり、不溶解物が析出したり、あるいはタール性の油状物質が分離することもなく、かつ写真性能も劣化することなく安定に維持されることであつて、これらの機能の実現が要請されている。

【0 0 1 0】上記の要望を満たすことが本発明の解決しようとする課題であり、すなわち、本発明の第 1 の目的は、保存安定性に優れ、しかも現像所において混合溶解作業を必要としない単一液剤構成であつて、かつ使用済み容器の再生使用が可能なプラスチック容器入りのカラー写真感光材料用の発色現像剤組成物を提供することである。本発明の第 2 の目的は、上記のプラスチック容器入り液体濃厚現像剤組成物を用いた操作が簡単でかつ品質を安定に維持できるカラー現像処理方法を提供することである。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的に対して鋭意検討を重ねた結果、プラスチック容器に充填された状態の液体現像剤組成物が、ある特定の比重値を有するときに容器外部から透過する空気による酸化速度が減少するという特異な現象を発見し、この発見に基づいてさらにこの現象とプラスチック容器の酸素透過速度との関連について検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、以下のプラスチック容器の条件と発色現像用液体濃厚処理剤組成物の条件の特定の組み合わせによって達せられる。

【0 0 1 2】1. 比重が 1. 1 5 ~ 1. 3 0 の範囲にあり、発色現像主薬として 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (β - メタンスルホアミドエチル) アニリン又はその塩を含有し、かつ、現像補充液の全構成成分を単一の液剤の中に含有する発色現像用補充液剤を、単一材料より構成された酸素透過速度が 4 ~ 1 3 ml / (2 4 hr . a t m . l) (温度 2 5 ° C で相対湿度 5 0 % における内容液の単位容積当たり) の容器に充填してなることを特徴とする写真用発色現像剤組成物。

【0 0 1 3】2. ポリオレフィン樹脂を単一の構成材料として作られた容器に充填されてなることを特徴とする上記 1 に記載の発色現像剤組成物。

【0 0 1 4】3. 組成物中にさらに下記一般式〔A〕の

群から選ばれるアルカノールアミンの少なくとも一つを含むことを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の発色現像剤組成物。

$[H(R'O)_mR]_nNH_{(3-n)} \quad [A]$

(式 [A] 中、m は 0 又は 1、n は 1 ~ 3 の整数であり、R は炭素数が 2 から 4 のヒドロキシ置換アルキレン基、R' は炭素数が 1 ~ 4 のアルキレン基あるいはヒドロキシ置換アルキレン基である。ただし、m が 0 の場合は、R の炭素数が 2 であれば n は 2 であり、R の炭素数が 3 ~ 4 であれば n は 1、2 又は 3 である。また、m が 1 の場合は、R の種類によらず n は 1、2 又は 3 である)。

【0015】4. 組成物中にポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の発色現像剤組成物。

【0016】5. ハロゲン化銀カラー写真感光材料を上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の発色現像剤組成物を用いて発色現像処理を行うことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法。

【0017】なお、本発明の発色現像剤組成物を用いる上記の現像処理方法の中でも、補充液が自動的に補充される自動現像機に発色現像剤組成物を装着して発色現像処理を行う方法は、本発明の効果が特に顕著に現れる好ましい態様である。その中でも、自動現像機に発色現像剤組成物を充填した容器を装着し、該容器の内容物を現像補充槽中へ注入したのち、容器内を一定量の水で洗浄するとともに、洗浄に用いた水を補充槽内に導入して補充液の調製用水として使用し、得られた補充液を用いて現像処理を行うハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理方法は、本発明の長所を発揮する態様であり、その詳細はのちに記述する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、カラー写真感光材料用の液体濃厚現像剤組成物の構成及び収納容器に関して、

(1) 比重が 1.15 ~ 1.30 の範囲にあり、(2) 発色現像主薬として 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホアミドエチル)アニリン、又はその塩化物、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩類を含有し、(3) 補充液の全構成成分を 1 パートの中に含有する発色現像用補充液剤を、(4) 単一素材より構成された(5) 酸素透過速度が 4 ~ 13 ml / (24 hr. atm. l) (温度 25 ° C で相対湿度 50 % における内容液の単位容積当たり) の容器に充填されてなることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用の発色現像剤組成物である。

【0019】通常の発色現像補充液の比重は、1.05 程度であるが、その補充液を調製するための発色現像剤組成物の比重を、本発明においては 1.15 ~ 1.30 にすることが、発明効果の発現上の必須要件であって、

この比重値の範囲では空気酸化を受けにくく、したがって成分中の保恒剤や発色現像主薬の経時的な減少が防止される。この領域よりも比重値が低くても高くても空気酸化による組成物の劣化は増加する。すなわち、比重値がこの範囲より低い場合には、空気酸化による保恒剤や発色現像主薬の濃度の減少が著しくなり、この範囲より高い場合には、酸化した発色現像主薬がタール状の分離物が現像剤、容器あるいは現像機壁を着色汚染し、いずれにしても現像剤組成物を劣化させてしまう。比重値の好ましい範囲は、1.18 ~ 1.27 であり、より好ましくは 1.18 ~ 1.24 である。

【0020】比重値をこの範囲まで高める具体的手段は、組成物の濃縮度を上げることが、もっとも簡便である。濃縮度を高める際に溶解度が制約して成分が析出するのを避けるために、例えばアルカリ剤には炭酸カリウム、塩化物には塩化カリウムを用いるなど同機能の化合物群の中で相対的に溶解度が大きく、かつ写真性への悪影響の少ない化合物を構成成分として選択することが効果的である。また、組成物中の炭酸アルカリ、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤のうち、比重への寄与の大きい炭酸アルカリ、その中でも炭酸カリウムを多く含有させて比重を大きくすることも写真性能が許す範囲で取り入れることができる手段である。また、比重調節だけの目的で、pH 9 ~ 12 付近に緩衝能を持たず、写真性能にも影響の少ないつぎに述べるようなアルカリ可溶の無機酸塩あるいは有機酸塩を加えてもよい。またこれも次に述べるように溶解性を高める溶解助剤を添加することも好ましい。

【0021】各成分の溶解度を向上させるために水溶性の溶解助剤を用いる場合に好ましい溶解助剤の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量 6000 以下のポリエチレングリコールなどのグリコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、パラトルエカリウムが好ましく、特にジエチレングリコールとパラトルエンスルホン酸塩が好ましい。

【0022】また、発色現像液や発色現像補充液の成分として知られる炭酸ナトリウムや炭酸カリウム、その他エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、ニトリロトリメチレンホスホン酸などのキレート剤のナトリウム塩やカリウム塩を他の成分との通常量以上に添加して比重を高めることも好ましい。

【0023】さらに発色現像液の性能に影響の少ない化合物を添加して比重を調節することもできる。このよう

な比重調節剤の例としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属硫酸塩やアルカリ金属塩化物のほか、酢酸、シュウ酸、クエン酸、マレイン酸、琥珀酸、酒石酸、アジピン酸、グリコール酸、乳酸、グルタル酸などの有機酸をナトリウム塩、カリウム塩あるいはリチウム塩の形で含有させてもよい。その他特開平 6 - 0 2 6 2 7 号に記載の各種の単糖類を含有させてもよい。また、パラトルエンスルフィン酸、メタカルボキシスルフィン酸など特開平 1 - 2 2 4 7 6 2 号に記載のスルフィン酸及びその塩を含有させることもできる。以上の比重調節剤の中では、硫酸塩、スルフィン酸塩、可溶性澱粉、サッカロースが好ましい。

【0024】本発明の比重調節の効果の作用機構は明確ではないが、空気中の酸素や二酸化炭素の処理剤への吸収速度、処理剤成分相互の反応速度の変化が組み合わさって、本発明の比重範囲において最適効果を生み出すものと推定される。

【0025】比重をこの範囲とするのに必要な濃縮倍率は、使用する現像液の組成に依存するが、多くの場合現像液の 1.5 ~ 10 倍の範囲であり、より一般的には 2 ~ 8 倍であり、多くの凡用現像液には 3 ~ 8 倍となる。なお、この場合の濃縮度は、組成物から現像補充液を希釈によって調製する際の希釈倍率を意味するものである。

【0026】この特定の比重範囲に効果があることは、発色現像主薬が 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (β - メタンスルホアミドエチル) アニリン及びその塩化物、硫酸塩、p - トルエンスルホン酸塩などの塩の場合に認められており、したがってこれらの発色現像主薬が、本発明に用いられる。その中で特に好ましい発色現像主薬は 4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (β - メタンスルホアミドエチル) アニリン 3 / 2 硫酸塩 1 水和物である。

【0027】また、本発明の現像処理剤組成物は、発色現像主薬とアルカリ剤のような共存すると酸化が進むような成分の組み合わせでも別の構成液剤に分けずに、補充液の全構成成分を単一の構成液剤中に含ませることによって、現像所の作業性を簡便にしている。そのために現像剤組成物中には、保存・安定性を高める保恒剤、溶解助剤、分散助剤類を含有していることが好ましい。その具体的な添加化合物は後に詳述することとして、まず容器について説明する。

【0028】本発明で使用する単一材料より構成された容器の酸素透過速度は内部溶液 1 リットル当たり 4 ~ 13 ml / (24 hr. atm. l) であり、好ましくは内部溶液 1 リットル当たり 5 ~ 12 ml / (24 hr. atm. l) であり、より好ましくは 6 ~ 10 ml / (24 hr. atm. l) である。この値は、容器の外部が 1 気圧の酸素、内部が無酸素（窒素雰囲気）の状態

の単位容積当たり、24 時間当たりの酸素透過量を容器に充填される現像剤組成物の液量（リットル）で割った値で、単に誤解の危険がない場合は、単に酸素透過速度と呼ぶこともある。酸素透過速度の測定は、容器外部は酸素又は空気を用い、内部は窒素ガスを満たして内部へ透過する酸素濃度を市販のガスクロマトグラフィ装置によって定量する。測定時の外部雰囲気は空気の場合は、容器外部環境の酸素圧を空気の酸素分圧として算出する。

【0029】容器の酸素透過速度が、上記の範囲の上限を超える場合は、当然のことであるが、空気酸化が著しくなり、組成物の劣化が速くなる。逆に上記の範囲の下限より低い場合は、必要量以上に容器材料を用いることを意味しており、リサイクル工程の負荷が増大すること、輸送供給工程でのコストも増加すること、使用済み容器が減容しにくい（潰しにくい）ことなど各面で不都合が生じる。

【0030】本発明の目的に適した容器材料は、すでに述べたように再生使用が容易で、現像剤組成物にも化学的に安定で、現像剤組成物を安定に保存できる素材であることが必要である。この要求を満たす発色現像剤組成物用の好ましい容器材料は、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ABS 樹脂、エポキシ樹脂、ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、PVA、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニチデン、ポリエチレン樹脂であり、その中でも本発明の目的に特に適合する材料は、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂を単一の高分子材料として容器を構成する材料である。その中でも、高密度型のポリエチレンいわゆる HDPE が容器材料として好ましい。容器材料に適した HDPE は、密度が 0.94 ~ 0.97 である。

【0031】ポリエチレン及びポリプロピレンは、酸素透過性が大きいために、現像剤組成物用の容器材料としては不相当と考えられていた。しかし、本発明では現像剤組成物の比重を上記の範囲に調節することによって空気酸化が抑制されることを見いだした結果、酸素透過性の大きいポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、とりわけ高密度ポリエチレン（以後 HDPE とよぶ）を使用することを可能としている。さらに、再使用を経済的負担を少なく行うには、容器を薄くして材料そのものを減量することと、同時に使用済み容器を押しつぶして減容できることがとくに望まれることである。このような要求特性をみたす具体的な容器は、厚みが 0.3 ~ 0.7 mm であるが、ポリエチレンボトルやポリプロピレンボトルでも、充填される組成物の比重を前記の範囲に調節することによって、このような厚みの薄い容器でも、酸化を受けやすい現像剤組成物の保存が可能となった。

【0032】なお、念のために付言するなら、濃厚液体

の発色現像剤組成物に関する特開平 9 - 3 1 1 4 2 5 号公報には、発色現像剤をポリエチレン容器に収納する例が開示されているが、この処理剤組成物の比重は、本発明の規定範囲の下限よりも低く、かつ比重が空気酸化に対する安定性に影響するという本発明の知見を示唆する記載もない。

【0033】また、ハロゲン化銀感光材料用自動現像機に関する特開平 6 - 2 3 0 5 4 5 号公報の実施例には、比重が本発明の範囲内と推定される組成例が見られるが、容器についての記載がなく、またその組成例の処理剤組成物の安定性についての記載もない。したがって、本発明で見いだされた知見は、これらの発色現像剤組成物あるいはそれに関連する公知例のそれぞれからもまた組み合わせても、示唆されるものではない。

【0034】以上に本発明の構成要件とその背景説明を行ったが、次に本発明の更に具体的な態様について説明する。はじめに本発明の処理剤組成物の構成成分についてさらに説明する。先に述べたように、本発明では、現像剤組成物の比重を調節して空気透過性の大きいポリオレフィンボトルを使用可能としているが、組成物中に特定の保恒剤、溶解助剤あるいは分散助剤を添加することによって、前記比重範囲内の組成物を一層安定にしている。

【0035】その一つが下記一般式〔A〕の群から選ばれるアルカノールアミンであり、その少なくとも一つを含むことによってさらに効果を高めることができる。アルカノールアミン類の添加は、沈殿析出と組成物やボトルの着色の両方を抑止する効果がある。効果のあるアルカノールアミン類は、一般式〔A〕において m は 0 又は 1、 n は 1 ~ 3 であり、 R は、ヒドロキシエチレン基、 n -ヒドロキシプロピレン基など炭素原子数が 2 から 4 の直鎖又は分岐のヒドロキシ置換アルキレン基、 R' はメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、ヒドロキシエチレン基など炭素原子数が 1 ~ 4 の直鎖又は分岐アルキレン基あるいはヒドロキシ置換アルキレン基である。ただし、 m が 0 の場合は、 R の炭素原子数 2 であれば n は 2 であり、 R の炭素原子数が 3 ~ 4 であれば n は 1、2 又は 3 である。また、 m が 1 の場合は、 R の種類によらず n は 1、2 又は 3 である。

【0036】その中でも特に有効なアルカノールアミン類を以下に示す。

- A-1 トリイソプロパノールアミン、
- A-2 ジイソプロパノールアミン、
- A-3 モノイソプロパノールアミン、
- A-4 ジエタノールアミン、
- A-5 2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン、
- A-6 ジ(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミン及び
- A-7 ジ(4-ブタノール)アミン。

とりわけ有効なアルカノールアミンは、トリイソプロパ

ノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミンである。本発明の目的に対して有効なアルカノールアミン類は、親水性基と疎水性基との適当なバランスがあるようで、アルキル部分が過大となって疎水性が増加しても逆に親水性部分が過大でも効果が少ない。たとえば、従来公知の現像液添加用の有機溶剤であるトリエタノールアミンは、本発明の目的には効果が認められない。

【0037】上記のアルカノールアミン類の添加量は、処理剤組成物 1 リットル当たり 0.02 ~ 3 モルであり、好ましくは 0.05 ~ 2 モル、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 モルである。

【0038】次に本発明で好ましく用いられるポリアルキレングリコールを更に詳しく説明する。好ましいポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール及びポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックコポリマーである。好ましいポリエチレングリコールは、分子量が 62 ~ 1500 のものであり、より好ましくは分子量が 100 ~ 800 のものであり、その中でも分子量が 200 ~ 500 のものがよい。また、好ましいエチレングリコール・プロピレングリコールのブロックコポリマーは、分子量が 200 ~ 2000 でエチレングリコール単位の共重合体に占める重量比率は 50 ~ 95 % のものであり、より好ましくは分子量が 300 ~ 1000 でエチレングリコール単位の共重合体に占める重量比率は 50 ~ 80 % のものである。なお、言うまでもないが、上記の各分子量は、平均分子量(数平均か重量平均かは問わない)である。

【0039】ポリアルキレングリコールの添加量は、1.0 ~ 100 g/リットルの範囲が好ましく、より好ましくは 5.0 ~ 50 g/リットルの範囲である。

【0040】本発明において、アルキル置換してもよいベンゼンスルホン酸又はその塩を現像剤組成物に添加することによって高濃度の発色現像主薬を一層安定に保つことができる。とくに、現像剤組成物の経時による組成物やその容器の着色、及びその着色物の感光材料への付着による汚染を防止あるいは軽減できる。ここで「アルキル置換してもよい」とは、ベンゼンスルホン酸又はアルキル置換されたベンゼンスルホン酸もしくはこれらの塩をいう。また、アルキル基、スルホン酸基以外の置換基を有しないことが好ましい。ベンゼン環への好ましい置換基は、メチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -プロピル基など炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基で置換基の数は 1 ~ 3 個である。特に好ましいベンゼンスルホン酸は p -トルエンスルホン酸である。また、これらのベンゼンスルホン酸類は、ナトリウム塩又はカリウム塩であってもよい。これらのベンゼンスルホン酸類の添加量は、現像剤組成物 1 リットル当たり 0.02 ~ 3 モルであり、好ましくは 0.05 ~ 2 モル、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 モルである。

【0041】本発明の現像剤組成物の安定性は、そのほかにヒドロキシルアミン誘導体やある種の界面活性剤類を添加することによってさらに向上する。

【0042】本発明の発色現像剤組成物は、使用液に含まれる全成分を一つの組成物に含ませた形態すなわちいわゆる一剤構成である。一般に構成成分同士を長期間接触させておくことが望ましくないなどのため、構成成分を2つ以上の液剤に分離して2剤あるいは3剤構成の現像剤組成物とすることが多い（通常国際規格 ISO 5989の呼称に従って、1、2、3パート構成などと呼んでいる）。1パート構成とすることは、使用上の簡便性のために実用価値が高いが、技術的な難度も高い。本発明は、これを解決して1パート構成でしかも高濃度の現像剤組成物を実現させたものである。

【0043】1パート構成の現像剤組成物は、水で希釈して現像補充液あるいは現像液にするが、pHについては、水で希釈するだけで目的のpHが得られず、アルカリ剤（又は酸剤）の添加によってpHを補正あるいは調節することもある。この場合も、アルカリ（酸）剤が別のパーツとして構成されていない限り、1パート構成と呼んでいる。

【0044】次に本発明の濃厚液体現像剤の容器についてさらに説明する。濃厚液体現像剤組成物の容器に用いるポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン樹脂が好ましく、そのポリエチレン樹脂には、カーボンブラックやチタンホワイト、カルシウムシリケート、シリカなどアルカリ性現像組成物に悪影響しない顔料、炭酸カルシウム、2、6-ジエチルブチル-4-メチルフェノール（BHT）などの添加剤、ジセチルサルファイド、トリス（ラウリルチオ）フォスファイト、その他アミン系、チオエーテル系、フェノール系などの既知の酸化防止剤、ステアリン酸又はその金属塩などのすべり剤、2-ハイドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノンを始めとするポリエチレンに相溶性のある既知の紫外線吸収剤、ポリエチレンに相溶性のある既知の可塑剤などを必要によって添加してもよい。これらの添加剤の総量は、プラスチック原料混和物の総量の50%以下であることが望ましい。好ましくはポリエチレンの比率が85%以上で可塑剤を含まないものがよく、より好ましくはポリエチレンの比率が95%以上で可塑剤を含まないものがよい。

【0045】プラスチックボトルの成形は、射出成形、中空（ブロー）成形、射出吹き込み成形、射出後中空成形、押出し成形、真空成形等の成形方式があり、目的に応じた成形方式を採用することができる。最も一般的に使用されているのが中空成形である。本発明に係わるボトルは多くの場合、キャップは射出成形で、またボトルは中空成形又は射出後中空成形で行われる。

【0046】本発明において、ボトルとそのキャップとの勘合部の気密性を高めるとともに、外部衝撃に対する

緩衝性を持たせるために、キャップの材質も適切なものを選定するのがよい。なお、本発明において「キャップ」という場合、それはボトルの開口部のシール部材を含めてキャップと表現している。本発明の好ましい態様としてボトルの本体に高密度ポリエチレン（HDPE）を95%以上含有する材料を使用する場合に、ボトルのキャップには、低密度ポリエチレン（LDPE）を95%以上含有する材料を用いるのが好ましい。あるいは、キャップを高密度ポリエチレン（HDPE）を主体にしてあっても、ボトル本体と接する部分の材質（たとえばバックリングなど）には、低密度ポリエチレン（LDPE）を95%以上含有する材料を用いることによってボトルとキャップの間の機密性を高めることができる。キャップ及びシール材料として好ましいLDPEの密度は、0.91～0.94である。キャップやシールに対するこの程度の少量のLDPEの使用は、ボトル本体のHDPEに対して僅かであり、プラスチックの再生使用を妨げない。

【0047】本発明の濃厚液体現像剤組成物を充填する容器の形状と構造は、目的に応じて任意に設計できるが、一般的な定型ボトル構造のほかに、特開昭58-97046号、同63-50839号、特開平1-235950号、特開昭63-45555号などに記載の伸縮自在型、特開昭58-52065号、同62-246061号、同62-134626号などに記載のフレキシブル隔壁つきのものでも使用することが可能である。

【0048】現像剤組成物を容器に充填する際には、空気酸化に対する安全性をさらに高めるために、出来るかぎり容器の口元まで満たすようにして上部空間を最小限とするか、あるいは上部空間を窒素置換して空気中の酸素との接触を絶つように充填するのがよいが、本発明は必ずしもこのような充填方式に限定されない。

【0049】本発明の現像剤組成物を自動現像機で使用する際には、現像剤組成物を充填した容器を現像機に装着して容器内部の組成物を現像補充槽あるいは直接現像槽に注入したのち、容器内を一定量の水で洗浄するとともに洗浄に用いた水を補充槽に導入して補充液の調製用水として使用し、そのようにして得た補充液を用いて現像する現像操作方式は、本発明の利点をとくに有効に利用している方式である。容器内を一定量の水で洗浄するにはスプレー方式の洗浄がとくに好ましいが、必ずしもこれに限定されない。この補充液調製方式によって洗浄水が有効に利用され、現像所の廃水の排出量を減量できる。本発明の安定で析出物を生じない均一に溶解した、かつ濃厚で容積をコンパクト化した現像剤組成物は、内容物が流出し易く、かつそのあとの容器の水洗も少量の水で済むように設計できるので、容器洗浄機構を備えた自動現像基用の現像処理剤として好適である。

【0050】したがって、本発明のとくに有利な実施態様としては、上記した現像剤組成物の組み込みによって

簡易で環境上や作業上の安全性も大きい現像処理システムである。例えば、自動現像機を使用し、本発明の現像剤組成物を充填した容器を現像機に装着し、その内容物を現像補充槽中へ移したのち、容器内部をスプレー洗浄して器壁に付着している薬品成分を洗い流し、洗浄に使用した水は補充液の調製用に使用する方法等によってハロゲン化銀カラー感光材料の現像処理ができる。この場合、現像剤組成物の容器を自動現像機に装填すると、自動的に容器の蓋が開栓され、流動性の内容物が円滑に排出される仕組みが備えられる。また、特開平 6 - 8 2 9 8 8 号、特開平 8 - 2 2 0 7 2 2 号などに開示された方法によって容器内部は洗浄水のスプレーによって人手をかけずに清浄になり、クリーンに扱えて廃容器のリサイクルも簡単となる。しかも洗浄水は現像剤の溶解水の一部として利用されるので、廃液とはならない。このようなシステムの構想は、本発明に具現された高度に濃縮された小容量の、しかもハンドリング容易な十分な流動性が長期間にわたって保たれている上記した現像剤組成物によってはじめて実現できることである。このような現像剤と現像装置との組み合わせシステムの具体例は、後にさらに詳しく説明する。

【0051】次に、先に述べた本発明の構成要件及び特に好ましい態様に直接係わる要因以外の本発明の現像剤組成物の構成成分について説明する。現像剤組成物は、通常の発色現像剤に含まれる構成成分を溶解状態で含んだアルカリ性の連続相の液体である。その中には、発色現像主薬を含有するが、本発明では、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホアミドエチル)アニリン又はその塩をすくなくとも主となる発色現像主薬としている。この主薬は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの塩の形である。ただし、現像処理の迅速化などの必要によって上記の現像主薬にさらに少量の4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン又はその塩を補助的発色現像主薬として添加してもよい。また、近年黑白感光材料の中には、カプラーを黒色に発色するように添加しておき、汎用の一般の発色現像液を用いて黑白画像を形成するものもあるが、本発明の現像剤組成物は、この種の感光材料の処理にも適用される。

【0052】処理剤組成物は、使用に際して定められた比率で水（容器の洗浄水のこともある）と混合されて現像補充液（またはさらに希釈した現像液）の形の使用液にして用いるが、使用液中の該芳香族第1級アミン現像主薬の濃度は現像液1リットル当たり好ましくは2ミリモル～200ミリモル、より好ましくは12ミリモル～200ミリモル、更に好ましくは12ミリモル～150ミリモルになるように希釈される。

【0053】本発明の処理剤組成物は、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あ

るいは実質的に含まない場合もある。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、対象感光材料によっては発色現像過程では写真的性能に好ましくない影響をあたえることもあるためである。本発明では、ヒドロキシルアミン誘導体又はその塩加えるのが好ましい。好ましいヒドロキシルアミン誘導体は、炭素数2～4個のアルキル基を1～8個有するアルキルヒドロキシルアミンやカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシル基で置換された炭素数2～4個のアルキル基を1～2個含むアルキルヒドロキシルアミンであり、これらを含有することにより、さらに保存安定性を高めることが可能でそれによって容器の空気透過速度の許容範囲を広げることができ、したがって容器の厚みを薄くしたり、比表面を大きくしたりする許容幅が増大する。また、前記のヒドロキシルアミン誘導体以外に、さらに、特開平1-97953号、同1-186939号、同1-186940号、同1-187557号公報などに記載されているヒドロキシルアミン誘導体を添加してもよい。

【0054】本発明の現像剤組成物は、上記の亜硫酸イオンやヒドロキシルアミン誘導体以外の無機保恒剤や、有機保恒剤を含有してもよい。有機保恒剤とは、感光材料の処理液へ含ませることで、芳香族第1級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指している。即ち、カラー現像主薬の空気酸化などを防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、前記以外のヒドロキシルアミン誘導体、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

【0055】その他保恒剤として、特開昭57-44148号及び同57-53749号公報に記載の各種金属類、特開昭59-180588号公報に記載のサリチル酸類、前記した一般式

〔A〕のアルカノールアミン類や特開昭54-3532号公報に記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号公報に記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号明細書等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。また、上記以外の例えばトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類を加えてもよい。その他のアミン類としては、特開昭63-239447号公報に記載されたような環状アミン類や特開昭63-128340号公報に記載されたようなアミン類やその他特

開平1-186939号や同1-187557号公報に記載されたようなアミン類を含有することもできる。

【0056】本発明の現像剤組成物には必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像液）は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル／リットル含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充液には添加不要のことが多い。ランニング平衡組成に達したときの現像槽中の塩素イオン濃度が上記した濃度レベルになるように補充液中の、したがってそのもとになる処理剤組成物中の塩素イオン量が設定される。塩素イオン濃度が 1.5×10^{-1} モル／リットルより多いと、現像を遅らせるという欠点を有し、迅速性と発色濃度が損なわれるので好ましくない。また、 3.5×10^{-2} モル／リットル未満では、カブリを防止する上で多くの場合好ましくない。

【0057】現像剤組成物に関しては、臭素イオンの含有に関しても塩素イオンの場合と同じ事情にある。カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル／リットル程度、プリント材料の処理では、 1.0×10^{-3} モル／リットル以下であることが好ましい。臭素イオン濃度がこの範囲になるように必要に応じて処理剤組成物中に臭素イオンを加えることもある。現像剤組成物に含ませる場合、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化カルシウム、が挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム、塩化カリウムである。臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン、臭化ニッケル、臭化セリウム、臭化タリウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム、臭化ナトリウムである。

【0058】現像処理される感光材料がカラー印画紙の場合は、画面の背景の白地が白いことが重要な画質特性なので、蛍光増白剤によってみかけ上白く仕上げることは重要である。蛍光増白剤はその性質によって感光材料中に含ませるが、また現像処理の際に処理液から感光材料中に浸透させる場合もある。その場合、高い増白効果が得られるように蛍光増白剤の性質に応じて適当な添加対象処理液が選ばれる。したがってpHの高い発色現像液に添加されることもある。一般にスチルベン系蛍光増白剤が多用され、その中でも、ジ（トリアジルアミノ）スチルベン系や、4、4'-ジアミノ-2，2'-ジスルホスチルベン系の蛍光増白剤が好ましい。とくに、好ましいスチルベン系蛍光増白剤は、4，4'-ジトリアジニルアミノ-2，2'-ジスルホスチルベンであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】使用されるスチルベン系蛍光増白剤は、公

知のものであって、容易に入手することができるか、若しくは公知の方法で容易に合成することができる。このスチルベン系蛍光増白剤は、発色現像液のほか、脱銀液あるいは感光材料のいずれにも添加できる。発色現像液中に含ませる場合は、その好適濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル／リットルであり、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル／リットルである。本発明の処理剤組成物は、使用状態の現像が蛍光増白剤をこの濃度レベルで含むように添加量が決められる。

10 【0060】本発明の現像剤組成物のpHは、発色現像主薬を高濃度に含有させるためにpHは高く設定しており、通常11.0～13.5の範囲にあり、好ましくは12.0～13.5の範囲にあり、より好ましくは12.5～13.5の範囲である。それから調製されるカラー現像液や現像補充液はpH9.5以上、より好ましくは10.0～12.5で用いられる。pHを安定に保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N，N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3，4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1，3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を本発明の比重の範囲に適合するよう

30 40 【0061】これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。特に好ましい緩衝剤は、溶解度が高いので析出することなく比重を効果的に増大させることが可能という利点から炭酸カリウムがとくに好ましい。該緩衝剤の量は、希釈調製したカラー現像補充液中の濃度が、0.01～2モル／リットル以上、特に0.1モル／リットル～0.5モル／リットルとなるように組成物中に添加される。

50 【0062】本発明の現像剤組成物には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱

防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、エチレンジアミンN, N-ジ琥珀酸、N, N-ジ(カルボキシラート)-L-アスパラギン酸、 β -アラニンジ琥珀酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良く、例えば1リットル当たり0.1g~10g程度になるように添加する。

【0063】本発明の現像剤組成物は、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号公報に表わされるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号公報等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等の各公報又は明細書に記載のアンミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

【0064】本発明の現像剤組成物は、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。又、前記した界面活性剤以外に、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良

い。以上に本発明の発色現像組成物及びそれから調製される発色現像補充液又は現像液について説明した。

【0065】本発明に適用される発色現像の処理温度は、現像処理される感光材料がカラープリント材料の場合、30~55℃であり、好ましくは35~55℃であり、より好ましくは38~45℃である。現像処理時間は、5~90秒であり、好ましくは、15~60秒である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり15~600ミリリットルが適当であり、好ましくは15~120ミリリットル、特に好ましくは30~60ミリリットルである。一方、カラーネガ、カラーリバーサルフィルムが発色現像処理の場合は、現像温度は20~55℃であり、好ましくは30~55℃であり、より好ましくは38~45℃である。現像処理時間は、20秒~6分であり、好ましくは、カラーネガの場合、30~200秒である。また、とくにカラーリバーサルでは2~6分が好ましい。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり100~1200ミリリットルが適当であり、好ましくは200~500ミリリットル、特に好ましくは250~400ミリリットルである。

【0066】本発明の実施に当たっては、本発明の現像処理剤組成物を用いて調製された発色現像液による現像工程に続いて脱銀処理工程に入り、漂白液及び漂白定着液による処理がなされる。カラープリント用の感光材料の処理の場合には、この処理液にも、上記した蛍光増白剤の適当な化合物、好ましくはスチルベン系蛍光増白剤が含まれることが多い。漂白液又は漂白定着液において用いられる漂白剤としては、公知の漂白剤も用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩(例えばアミノポリカルボン酸類の錯塩)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸、過硫酸塩、過酸化水素などが好ましい。

【0067】これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、またはそれらの塩を列挙すると、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げるることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄(III)錯塩が写真性の

良好なことから好ましい。これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。これらの鉄(III)有機錯体の添加量は補充液中で0.01~1.0モル/リットル、好ましくは0.05~0.50モル/リットル、更に好ましくは0.10~0.50モル/リットルであり、漂白剤組成物は希釈によってこの濃度の補充液となるように設計される。

【0068】漂白時間は、通常10秒~6分30秒、好ましくは30秒~4分30秒、カラープリント材料用の漂白処理では、10秒から1分である。

【0069】漂白定着液又は定着液に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においてはチオ硫酸塩、特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1リットルあたりの定着剤の量は、0.3~2モルが好ましく、更に好ましくは0.5~1.0モルの範囲である。

【0070】本発明に係わる漂白定着液又は定着液のpH領域は、3~8が好ましく、更に4~7が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。本発明に使用される漂白液のpH領域は8以下であり、2~7が好ましく、2~6が特に好ましい。pHがこれより低いと液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進され、逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、ステインが発生し易くなる。pHを調整するためには、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、重炭酸塩、アンモニア、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を添加することができる。

【0071】また、漂白定着液には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。漂白定着液や定着液は、保恒剤として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、な

ど）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02~1.0モル/リットル含有させることが好ましい。

【0072】保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物、あるいはカルボニル化合物等を添加しても良い。更には緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添加しても良い。本発明にかかわる漂白定着処理は処理時間5~240秒、好ましくは10~60秒である。処理温度は25℃~60℃、好ましくは30℃~50℃である。また、補充量は感光材料1m²当たり20ミリリットル~250ミリリットル、好ましくは30ミリリットル~100ミリリットル、特に好ましくは15ミリリットル~60ミリリットルである。

【0073】定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び/又は安定化処理をするのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p.248~253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は3~15が好ましく、特に3~10が好ましい。

【0074】多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この様な問題の解決策として、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソチアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0075】更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることができる。以上の水洗工程に続くか、

又は水洗工程を経ずに直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した膜 pH に調製するための緩衝剤や、アンモニウム化合物があげられる。また、残存するマゼンタカブラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ヒルビンアルデヒドなどのアルデヒド類、米国特許第 4786583 号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平 2-153348 号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第 4921779 号に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、押収特許公開公報第 504609 号、同 519190 号などに記載のアゾリルメチルアミン類などが添加される。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防黴性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防黴剤を用いることができる。

【0076】更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。本発明に係わる処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開 20 昭 57-8543 号、同 58-14834 号、同 60-220345 号公報等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。その他、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。

【0077】脱銀処理後に用いられる水洗液又は安定化液としていわゆるリンス液も同様に用いられる。水洗工程又は安定化工程の好ましい pH は 4~10 であり、更に好ましくは 5~8 である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には 20℃~50℃、好ましくは 25℃~45℃ である。水洗及び／又は安定化工程に続いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平 3-157650 号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0078】本発明の発色現像材組成物が濃厚化されたコンパクトでかつ多くの場合 1 パート構成という単純な構成であることから、特に有利な実施態様として、現像処理装置と組み合わせ水を感じさせない作業性のよい現像処理システムを構成することができる。以下にその具体例として本発明の現像補充剤組成物のボトルを装着して、自動開栓して補充液の自動調合を行う現像処理システムを説明するが、本発明の適用はこれに限定されな

い。図 1 には本発明が適用されたプリンタプロセッサ 10 の概略が示されており、図 2 にはプリンタプロセッサ 10 の斜視図が示されている。このプリンタプロセッサ 10 のプリンタ部を構成する写真焼付部 12 は、印画紙 P が収納されたペーパーマガジン 14 を装填できるような構造となっている。

【0079】このペーパーマガジン 14 の図 1 上、左上側には、印画紙 P の先端部付近が巻き掛けられる駆動ローラ 16 が回転自在に支持されており、駆動ローラ 16 に対向した位置には、印画紙 P を介して一對のニップローラ 18 が配置されているので、駆動ローラ 16 がこれらニップローラ 18 との間で印画紙 P を挟持して、印画紙 P を写真焼付部 12 内へ送り出すことになる。

【0080】また、プリンタプロセッサ 10 の外枠を構成するケーシング 10A 外であってイーゼル装置 64 の直上に配置されている光源 26 から照射された光線が C フィルタ 24 を通過した後、拡散ボックス 28 により拡散されつつ屈曲されて、直下に送られ、ネガキャリア 30 上のネガフィルム N をこの光線が透過し、さらにネガフィルム N を透過して像線光線（画像担持光）となった光線は、プリズム 36 及び拡大倍率を変更可能なズームレンズ 38 を通過してイーゼル装置 64 の下に位置する印画紙 P 上に、ネガフィルム N の画像を結像させる。

【0081】写真焼付部 12 内のペーパーマガジン 14 から送り出された印画紙 P は、カッター 22 で切断され、カットされた印画紙 P は、無端ベルト 44 により支持台 46 上のイーゼル装置 64 の下部の露光光線の光軸線 S 上の位置である画像焼付位置へと搬送され、ブラックシャッタ 41 が所定時間開くことにより、ネガフィルム N に記録された画像が印画紙 P 上に焼付露光される。

【0082】さらに、画像の焼付露光が終了した印画紙 P は、案内ローラ 56 と押さえローラ 58 との間に挟持されて、その搬送方向が水平方向から垂直方向へと変更されて垂直方向に送り出される。この後、印画紙 P の搬送経路を表す経路 K で示されるように、印画紙 P は、複数対のローラによって構成される搬送路 60 を介して、現像、漂白、定着、水洗及び乾燥の各処理を行うプロセッサ部 72 へ搬送される。

【0083】プロセッサ部 72 の内の現像槽 74 には現像液が溜められていて、印画紙 P をこの現像液に浸して現像処理を行う。現像処理された印画紙 P は現像槽 74 と隣接する漂白定着槽 76 へ搬送される。漂白定着槽 76 には漂白定着液が溜められていて、印画紙 P をこの漂白液に浸して漂白処理を行う。漂白定着処理された印画紙 P は漂白定着槽 76 と隣接する水洗槽 79 へ搬送される。複数の水洗槽 79 にはそれぞれ水洗水が溜められており、印画紙 P を水洗槽内の水洗水に浸して水洗処理を行う。

【0084】水洗処理された印画紙 P は水洗槽 79 の上部に位置する乾燥部 80 へ搬送される。乾燥部 80 は、

印画紙Pの搬送経路の下側に配置されたチャンバ82側より矢印B方向に沿って送風される熱風に印画紙Pをさらして、印画紙Pを乾燥させる。乾燥処理が終了して搬送路84を経て乾燥部80から排出された印画紙Pは、プリンタプロセッサ10の外部へ排出され、積み重ねられる。

【0085】また、プロセッサ部72には、補充部が設けられている。補充部には、処理剤キット（後述する）が装填される装填部300と、補充液が管理される補充槽部とがあり、装填部300では主に処理剤キットの管理、処理剤キットの自動開栓、自動洗浄、乾燥を行い、補充槽部では主に補充槽（後述する）の液面レベルと補充ポンプ動作と循環攪拌ポンプ（後述する）の管理を行う。また、現像槽74の入口には、印画紙Pの処理量を検出するためのセンサ73が設けられている。

【0086】尚、上記の現像槽74、漂白定着槽76へは、プロセッサ部72内に設置された補充槽より補充液が補充されるシステムとなっている。

【0087】（処理剤キット）本実施形態では、補充槽内の補充液が不足した際に、図3に示す処理剤キット202をケーシング10Aの上部正面側に設けた装填部300（図2参照）にセットして処理剤（本実施形態では、濃縮された水溶液）を注ぎ込むシステムとなっている。

【0088】図3に示すように、本実施形態の処理剤キット202は、段ボール箱204に、現像処理剤の貯留された容器203、漂白定着液の漂白処理剤成分の貯留された容器205及び漂白定着液の定着処理剤成分の貯留された容器207を収容している。

【0089】なお、容器203、205、207は、各々同一構造であるので、以下に容器203を代表して構造を説明する。図4に示すように、容器203は段ボール箱204から突出するネジ蓋208を備えており、ネジ蓋208にはフランジ212が形成されている。容器203の開口は、ネジ蓋208との間に挟まれた樹脂フィルム210で閉塞されている。また、ネジ蓋208の中央には孔209が形成されており、洗浄ノズル346でフィルム210を押し破けるように構成されている。

【0090】本実施形態では、容器203に現像処理剤が1300ミリリットル、容器207に漂白定着液の漂白処理剤成分が1300ミリリットル、容器209に漂白定着液の定着処理剤成分が1300ミリリットル充填されている。

【0091】また、現像処理剤1300ミリリットルに対して希釈水3700ミリリットルが加えられて現像槽74に補充する補充液（完成液として5000ミリリットル）となり、漂白処理剤1300ミリリットルに対して希釈水700ミリリットルが加えられて漂白定着槽76に補充する漂白剤成分の補充液（完成液として200

0ミリリットル）となり、定着処理剤成分1300ミリリットルに対して希釈水700ミリリットルが加えられて漂白定着槽76に補充する定着剤成分の補充液（完成液として2000ミリリットル）となる。

【0092】（装填部）図2及び図3に示すように、装填部300は、開閉可能な装填部カバー302で覆われている。なお、装填部カバー302を閉めた状態は、図3に実線で示す状態であり、装填部カバー302を開けた状態は、図3に想像線（2点鎖線）に示す状態である。装填部300には、処理剤キット202を搭載するホルダー316が設けられている。

【0093】図3に示すように、ホルダー316の下方には、容器203、205、207の開口と対応した位置に、洗浄ノズル346、348、350が立設しており、容器203、205、207が下方に移動されると、洗浄ノズル346が容器203のフィルム210を、洗浄ノズル348が容器205のフィルム210を、洗浄ノズル350が容器207のフィルム210を押し破って容器内に進入し開栓を行う。

【0094】図3に示すように、洗浄ノズル346の下方には下端を現像液補充槽（図3の下部の漏斗の下方、図示しない）に挿入した漏斗352が配置されており、洗浄ノズル348の下方には下端を漂白定着液の漂白剤成分補充槽に挿入した漏斗354が配置されており、洗浄ノズル350の下方には下端を漂白定着液の定着剤成分の補充槽に挿入した漏斗356が配置されている。

【0095】（処理剤キット及びその容器の構成）次に本発明の一実施の形態に係る写真処理剤キット202用の容器203、205、207としてのボトル1300の構成を図5に基づいて説明する。

【0096】図5に示されるように、ボトル1300は容器本体1302を備えている。容器本体1302は、樹脂材によって中空の箱状に形成されている。また、容器本体1302の上端部は漸次縮径されたテーパ状とされており、外周部に雄ネジ1304がきられた円筒状の首部1306が形成されている。この首部1306の上端部は開口されており、この開口部を介して上述した補充液の出し入れができる。また、首部1306の上端部には、シール部材としてのポリエチレンシート1308が配置されている。このポリエチレンシート1308は、十字型の裂け目が刻まれており、窄孔ノズルによって突き破られ易い形に形成されている。

【0097】また、ボトル1300は、固定部材としてのキャップ1310を備えている。このキャップ1310は、首部1306へ向けて開口した有底筒状に形成されており、その内周部には首部1306へ形成された雄ネジ1304に対応した雌ネジ1318がきられ、首部1306へ螺合可能であり、首部へ螺合することにより、キャップ1310の底部1312でポリエチレンシート1308を押さえ、ポリエチレンシート1308を

首部 1306 へ固定できる。また、キャップ 1310 の底部 1312 には円形の開口部 1314 が形成されており、キャップ 1310 を嵌めた状態でポリエチレンシート 1308 を穿孔できる。

【0098】(本実施の形態の作用) 次に、本実施の形態の作用について説明する。例えば、図 1 の現像槽 74 内で印画紙 P が現像処理されると、これに合わせて補充ポンプが作動して、補充タンク 347 に一旦貯められた現像補充液を現像槽 74 側に送って、現像槽 74 内での処理に使用されて劣化した量の現像補充液を補充する。なお、これらは漂白定着液においても同様である。補充タンク内での液面が所定量以下になると、これをフロートスイッチが検出し、補充液の補充タンクへの供給の指示が図 2 のモニタ 122 に表示される。

【0099】次に、図 1 の補充タンク 347 へ補充液を補充する際の手順を説明する。まず、図 2 の補充部 300 の開閉扉 302 を開け、図 3 のホルダー 316 の孔 318 へ容器 203 (図 5 のボトル 1300) の首部 (図 5 の 1306) を挿入しながら容器 203 を押し込んでホルダー 216 の上に載置する。この状態で、開閉扉 302 を閉め (図 3 の実線状態)、図示しない制御装置を操作すると、モータが駆動して穿孔ノズル 346 が上方へ移動し、図 4 の容器 203 のキャップ 208 の開口部 209 に設けられたポリエチレンのシール 210 を突き破る。これによって容器 203 内の液が流れ落ちる。

【0100】このようにして、図 4 の容器 203 から流れ落ちた補充液は、図示しない補充タンクへ送給される。ここで、本実施の形態に係る図 5 のボトル 1300 を適用すると、作業者は、図 2 の開閉扉 302 を開けてボトル 1300 をセットし、開閉扉 302 を閉めるだけであり、開封作業及び補充作業、すなわち、ポリエチレンシート 1308 を穿孔して補充液を補充タンクへ補充する作業は閉じられた補充部 300 の内側で行われる。このため、作業者がボトル 1300 を手で持って補充するという面倒な作業が要らず、しかも、補充の際に補充液が飛散して作業者の手や服を汚すようなこともない。

【0101】次に、図 4 の状態で、容器本体 203 内が完全に流れ落ちた後には容器の洗浄、乾燥作業が行われる。洗浄作業では、まず、図示しない制御装置を操作して上記の図示しない三方弁を切り換えるとともに、図示しない洗浄水貯水タンクからの給水管部の洗浄水送水ポンプが作動して洗浄水貯水タンク内の洗浄水がパイプを介して穿孔ノズル 346 へ所定の水圧で送給される。これにより、穿孔ノズル 346 の小孔から洗浄水が噴射され、容器 203 の内部が洗浄される。洗浄後の洗浄水は容器 203 から流れ落ちる。

【0102】次いで、所定条件 (例えば、所定時間) の洗浄が終了すると、洗浄水送水ポンプが停止される。さらに、この状態で、図示しない乾燥部とファンが作動して、乾燥部からファンへ乾燥風が誘導され、更に、ファ

ンからパイプと三方弁を介して穿孔ノズル 346 へ乾燥風が送り込まれる。これにより、穿孔ノズル 346 の小孔から乾燥風が吹き出し、容器 203 の内部が乾燥される。

【0103】これらの洗浄、乾燥作業が終了した後に、開閉扉 302 を開けて空になった容器 203 が取り出され、別の新しい容器と交換されるが、この状態では、取り出された容器の内部が洗浄され、しかも、乾燥されているため、取り出すさいに余剰の補充液等によって手や服が汚れることはない。

【0104】さらに、取り出した空の容器 203 はリサイクルされるが、図 5 のボトル 1300 の場合には、キャップ 1310 が容器本体 1302 の首部 1306 から外され、更に、ポリエチレンシート 1308 やパッキン 1316 が取り外されて材質毎に分別回収される。ここで、容器本体 1302、キャップ 1310、ポリエチレンシート 1308、及びパッキン 1316 は各々が独立した別体部品とされており、これらを組付けるポリエチレンシート 1308 がパッキン 1316 を介して容器本体 1302 の首部 1306 へ密着される。したがって、容器本体 1302 からキャップ 1310 を取り外すことにより、ポリエチレンシート 1308、及びパッキン 1316 の各部品を容易に取り外して分離できる。しかも、ポリエチレンシート 1308 を首部 1306 へ直接固着している場合のように、ポリエチレンシート 1308 を取り外す際に、破れて残ったりすることはないため、作業工数を軽減できる。

【0105】なお、本実施の形態では、ボトル 1300 をプリンタプロセッサ 10 用の現像補充液、漂白定着液の漂白剤成分の補充液、及び漂白定着液の定着剤成分の補充液としたが、プリンタプロセッサ 10 以外の他の現像システムの液補充用に使用してもよい。

【0106】また、本実施の形態では、シール部材としての十字型裂け目付きポリエチレンシート 1308 は、ボトルの保存時間中に空気の透過による処理剤組成物の劣化を引き起こさない厚みを有するが、ノズルによって十字型裂け目が容易に破られるように形成されている。

【0107】本発明の発色現像剤組成物を使用する現像処理方法の適用対象であるカラー写真感光材料について説明する。本発明の方法は、撮影用、プリント用を問わずカラー写真感光材料一般に適用することができる。すなわちカラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、カラー印画紙の何れの現像処理にも適用でき、また一般用、映画用、プロフェッショナル用のいずれにも適用できる。とくに白地の白さが重視されるカラー印画紙の現像処理への適用の効果が大きい。

【0108】カラーペーパーなどのポジ材料としての感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀含有率が少なくとも 95 モル%で残りが臭化銀であり、実質的に沃化銀を含まないハロゲン化銀粒子からなることが好ま

10

20

30

40

50

しい。ここで「実質的に沃化銀を含まない」とは、沃化銀含有率が 1 モル%以下、好ましくは 0. 2 モル%以下、更に好ましくは 0 モル%を意味する。また上記のハロゲン化銀乳剤は迅速処理性の観点から、特に塩化銀含有率が 9 8 モル%以上のハロゲン化銀乳剤が好ましい。このようなハロゲン化銀のなかでも塩化銀粒子の表面に臭化銀局在相を有するものが、高感度が得られ、しかも写真性能の安定化が図れることから特に好ましい。

【0 1 0 9】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、R D と略す）N o. 1 7 6 4 3（1 9 7 8 年 1 2 月），2 2 ~ 2 3 頁，“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同 N o. 1 8 7 1 6（1 9 7 9 年 1 1 月），6 4 8 頁、同 N o. 3 0 7 1 0 5（1 9 8 9 年 1 1 月），8 6 3 ~ 8 6 5 頁、およびグラフィケデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chemie et Phisique Photographique, Paul Montel, 1 9 6 7)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1 9 6 6)、ゼリグマンら著「写真乳剤の製造と塗布」フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1 9 6 4) などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0 1 1 0】本発明の対象となるハロゲン化銀写真感光材料には、従来公和の写真用素材や添加剤を使用できる。本発明の目的には、反射型支持体が好ましく、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0 1 1 1】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベン

ゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して 0. 0 0 0 5 ~ 3 重量%であり、更に好ましくは 0. 0 0 1 ~ 0. 5 重量%である。体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第 2 種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 EP0, 337, 490A2 号明細書の第 2 7 ~ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を該感光材料の 6 8 0 nm に於ける光学反射濃度が 0. 7 0 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に 2 ~ 4 価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 1 2 重量%以上（より好ましくは 1 4 重量%以上）含有させるのが好ましい。

【0 1 1 2】また、本発明に係わる感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や細菌を防ぐために、特開昭 63-271247 号公報に記載のような防微剤を添加するのが好ましい。

【0 1 1 3】本発明に係わる感光材料は可視光で露光されても赤外光で露光されてもよい。露光方法としては低照度露光でも高照度短時間露光でもよく、特に後者の場合には一画素当たりの露光時間が 10^{-4} 秒より短いレーザー走査露光方式が好ましい。

【0 1 1 4】本発明に係わる感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、欧州特許 EP0, 355, 660A2 号、特開平 2-33144 号及び特開昭 62-215272 号の明細書に記載されているものあるいは次の表 1 に挙げたものが好ましく用いられる。

【0 1 1 5】

【表 1】

(表 1)

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23～24頁	648頁右欄	866～868頁
強色増感剤		～ 649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～ 650頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
9. スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
10. マット剤			878～879頁

【0116】特に、特開平5-150423号、同5-255333号、同5-202004号、同7-048376号、同9-189988号などの公報に記載のピロロトリアゾール誘導体をシアンカブルーとして含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像処理への適用が有効である。ピロロトリアゾール誘導体から得られるシアン色素は優れた色相を有しているが、その反面混色やステインを生じ易い欠点を有しており、現像剤の経時安定性の影響を被り易い。本発明の発色現像剤組成物

は、ピロロトリアゾール誘導体をシアンカブルーとするカラー写真感光材料の現像処理に適用したときに混色やステインを起こしにくいという利点がある。しかし、もちろんピロロトリアゾール型カブルー以外のシアンカブルーを含んだ感光材料も本発明の方法が適用できる。

【0117】本発明の適用対象の感光材料には、欧州特許EP0, 277, 589A2号明細書に記載のような色像保存性改良化合物をピラゾロアゾールカブルーや、上記ピロロトリアゾールカブルー、アシルアセトアミド型イエローカブルーと併用するのが好ましい。

【0118】またシアンカブルーとしては、前記の表の公知文献に記載されていたようなフェノール型カブルーやナフトール型カブルーの他に、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0333185A2号、特開昭64-32260号、欧州特許EP0456226A1号明細書、欧州特許EP0484909号、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号に記載のシアンカブルーの使用してもよい。

【0119】本発明に用いられるマゼンタカブルーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラ

ゾロン系マゼンタカブルーのほかに、国際公開WO92/18901号、同WO92/18902号や同WO92/18903号に記載のものも好ましい。これらの5-ピラゾロンマゼンタカブルーの他にも、公知のピラゾロアゾール型カブルーが本発明に用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報、特開昭61-65246号、特開昭61-14254号、欧州特許第226, 849A号や同第294, 785A号に記載のピラゾロアゾールカブルーの使用が好ましい。

【0120】イエローカブルーとしては、公知のアシルアセトアニリド型カブルーが好ましく使用されるが、中でも、欧州特許EP0447969A号、特開平5-107701号、特開平5-113642号、欧州特許EP-0482552A号、同EP-0524540A号等に記載のカブルーが好ましく用いられる。

【0121】

【実施例】以下、実施例によって本発明の態様と効果をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0122】実施例-1

1. 容器

・容器の成形

現像処理剤組成物容器としてつぎのようにプラスチックボトルを成形した。すなわち、ボトルの本体部分は、射出後中空ブロー成形して製作し、キャップ部分は射出成形したのち、シートをキャップの開口部分に熱接着させた。

・形状

ボトル本体は、図 6 に示す外形 7 7 mm x 7 7 mm x 3 0 1 mm H の角柱形であり、柱状部の上部に 3 0 mm φ の円形の口部を設け、柱状部の上端から口部にかけて絞ってある容器である。その内容積は 1 4 0 0 ミリリットルであり、溶液の充填量は、1 3 0 0 ミリリットルである。

・材質

容器本体及びキャップとも H D P E を使用した〔容器本体は、旭化成工業（株）製高密度ポリエチレン B 1 6 1（密度 0. 9 5 6）、キャップは、同じく J 7 5 1 A（密度 0. 9 5 2）〕。

【0 1 2 3】・容器の厚み

容器の壁部分の平均厚みを下記表のように 5 通りに変化*

（表 2）

容器番号	平均厚み (mm)	容器の酸素透過速度 (ml/24hrs. atm)	充填物 1 ℓ 当たりの酸素透過速度 (ml/24hrs. atm. ℓ)
1	0. 2	24. 0	18. 5
2	0. 3	16. 3	12. 5
3	0. 5	9. 0	6. 9
4	0. 7	5. 7	4. 4
5	0. 9	4. 9	3. 8

*させて、この中に現像剤組成物 1 3 0 0 ミリリットルを充填した。それぞれの容器の酸素透過速度及び充填した組成物 1 リットル当たりの酸素透過量も次の表 2 に示した。

【0 1 2 4】なお、表 2 において酸素透過速度の測定方法は次の通りである。すなわち、容器内に窒素ガスを封入してキャップを閉め、2 5 ° C、5 0 % R H（相対湿度）、1 気圧に調整した純酸素中に 2 4 時間置いたのち、容器内の酸素濃度を T C D 熱伝導式検出器）を検出器としてガスクロマトグラフで測定して酸素透過速度を算出した。

【0 1 2 5】

【表 2】

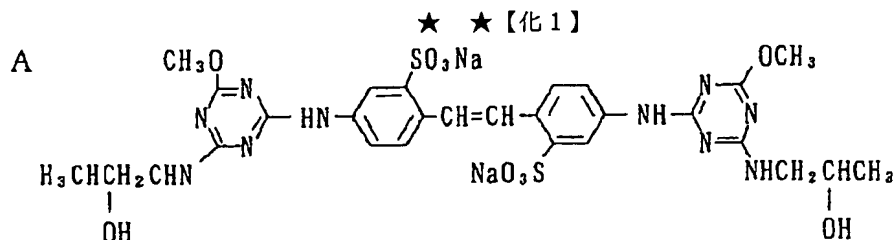
【0 1 2 6】2. 発色現像剤組成物の調製

※ ※次に示す処方の発色現像剤組成物を調製した。

（1）発色現像剤組成物の基準処方

蛍光増白剤 A（下記）	1 2. 0 g
蛍光増白剤 B（下記）	1 2. 0 g
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 （シリコーン KF351A／信越化学工（株）製）	0. 3 5 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1 5. 0 g
ジナトリウム -N,N- ビス（スルホエチル）ヒドロキシルアミン	3 0. 0 g
トリ（イソプロパノール）アミン	3 0. 0 g
水酸化カリウム	1 8. 5 g
水酸化ナトリウム	2 4. 0 g
亜硫酸ナトリウム	0. 6 0 g
臭化カリウム	0. 0 4 g
ポリエチレングリコール 400	3 0. 0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-メタンスルホ アミドエチル）アニリン・3/2 硫酸水塩・モノハイドレート	6 0. 0 g
炭酸カリウム	1 0 0. 0 g
p H	1 3. 0
水を加えて全量	1 リットル

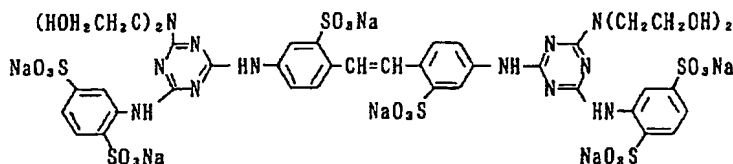
【0 1 2 7】



【0128】

* * 【化2】

B



【0129】(2) 試験に用いた発色現像剤組成物の処
方

※りの試験用組成物を調製した。

【0130】

上記基準処方の全構成成分の成分量を次の表3のように 10 【表3】

同じ比率で増減して成分比は同じで比重値の異なる7通※

(表3)

組成物番号	成分比 (試験処方/基準処方)	比重	pH
①	1/1.3	1.138	12.8
②	1/1.2	1.150	12.9
③	1/1	1.180	13.0
④	1/0.9	1.200	13.1
⑤	1/0.72	1.250	13.3
⑥	1/0.6	1.300	13.4
⑦	1/0.55	1.327	13.5

【0131】3. 発色現像剤組成物の充填及び経時安定
性試験

上記1に述べた5通りのHDPE容器のそれぞれに上記
2に示した7通りの発色現像剤組成物を各1300ミリ
リットルずつ充填して、合計35(7×5)種類の組成
物充填容器を調製した。調製した発色現像剤組成物容器
のキャップを閉めたのち、30°Cで相対湿度60%RH
の恒温恒湿槽内に各6か月保存した。その後各発色現
像剤組成物試料のジナトリウム-N,N-ビス(スルホナ
ートエチル)ヒドロキシルアミンの濃度を高速液体クロマ
トグラフで測定して初期濃度に対する残存率を算出し ★

★た。ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒ
ドロキシルアミンは、この組成物の保恒剤であり、残存
率が高いことは保存中の発色現像剤組成物の劣化が少な
いことを示している。この試験条件では、残存率85%
以上が実用可能な保存安定性を有していると判断され
る。35通りの試料の保恒剤残存率を、つぎの表4に示
す。なお、表中アンダーラインしたものが、本発明の範
囲である。

【0132】

【表4】

(表4)

発色現像剤 組成物		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
容器 比重		1.138	1.150	1.180	1.200	1.125	1.300	1.327
番号	1リットル当り 酸素透過量							
1	18.5	28%	29	31	32	31	29	23
2	12.5	52	<u>87</u>	<u>89</u>	<u>87</u>	<u>85</u>	<u>85</u>	49
3	6.9	73	<u>89</u>	<u>92</u>	<u>91</u>	<u>86</u>	<u>86</u>	71
4	4.4	82	<u>90</u>	<u>93</u>	<u>92</u>	<u>87</u>	<u>87</u>	81
5	3.8	88	90	93	92	88	88	86

【0133】組成物の比重と容器の条件が本発明の領域
に入る試料は、いずれも残存率が85%以上であって十
分な保存安定性を示したが、この範囲より高い比重の
もの、低い比重のもの、あるいは酸素透過速度が大きい
ものは保存安定性が実用レベルに達していない。また、
容器厚みが厚く酸素透過速度が本発明の範囲よりも小さい

ものは当然ながら、保存安定性は十分であるが、容器厚
みが必要以上に厚いことは、取扱い性、使用済みの容器
のリサイクル工程での減容性(つぶせること)及び材料
の経済性の点で劣ることはいうまでもない。

【0134】実施例-2

本実施例では、添加成分の無機塩の量によって比重を本

発明の範囲に調節した例を示す。

1. 容器

本発明の要件を満たす容器として、実施例 1 の容器番号 3 の容器（酸素透過速度 6.9 ml/24hrs.atm.l）を使用した。

【0135】2. 発色現像剤組成物の調製（容器充填量*

〔試験に用いた発色現像剤組成物の処方〕

蛍光増白剤 A（実施例 1 に記載）	12.0 g
蛍光増白剤 B（実施例 1 に記載）	12.0 g
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 （シリコーン KF351A／信越化学工業（株）製）	0.35 g
エチレンジアミン 4 酢酸	15.0 g
ジナトリウム-N,N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	30.0 g
トリ（イソプロパノール）アミン	30.0 g
水酸化カリウム	18.5 g
水酸化ナトリウム	24.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.60 g
臭化カリウム	0.04 g
ポリエチレングリコール 400	30.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-メタンスルホ アミドエチル）アニリン・3/2 硫酸水塩・モノハイドレート	60.0 g
炭酸カリウム	100.0 g
酢酸カリウム	表 5 参照
pH	13.0
水を加えて全量	1.3 リットル

【0136】

※ ※【表 5】

（表 5）

試料番号	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫
酢酸カリウム(g/リットル)	0	16	55	159	237
比重	1.138	1.150	1.180	1.260	1.320
保恒剤残存率(%)	73	90	92	89	72
液状	褐色 (強い)	微黄色 (透明)	微黄色 (透明)	微黄色 (透明)	異油状の 浮遊物
備 考	比較例	本発明	本発明	本発明	比較例

【0137】表 5 において、試料⑧は実施例 1 に示した処方①と同じである。他の試料は、添加した酢酸カリウムの量に応じて比重値が増加している。

【0138】3. 発色現像剤組成物の充填試料の経時試験

上記 2 に述べた 5 通りの組成物を容器番号 3 の HDPE 容器に各 1300 ミリリットルずつ充填して、容器のキャップを閉めたのち、実施例 1 と同様に 30℃ で相対湿度 60% RH の恒温恒湿槽内に各 6 か月保存し、保存期間中の各発色現像剤組成物試料のジナトリウム-N,N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミンの濃度変化を高速液体クロマトグラフで測定して初期濃度に対する残存率を算出した。各試料の保恒剤残存率も、表 5 に示す。

* 当たり)

試験用の処理剤組成物としては、実施例 1 の①の条件（試験処方／基準処方の成分比が 1/1.3）を基にして次に示すように比重調節用の化合物添加を行って比重値の異なる組成物を調製した。

【0139】4. 結果

組成物の比重値が本発明の領域に入る試料は、いずれも残存率が 85% 以上であって十分な保存安定性を示したが、この範囲の上限より比重の高い（12）及び加減より比重の低い⑧は、残存率が 85% の実用可能レベルに達していない。

【0140】実施例-3

本実施例では、本発明の発色現像剤組成物にさらに添加することが好ましい添加成分の効果を示す。

1. 容器

本発明の要件を満たす容器として、実施例 1 の容器番号 3 の容器（内容液 1 リットル当たりの酸素透過速度 6.9 ml/24hrs.atm.l）を使用した。

【0141】2. 発色現像剤組成物の調製

次に示す処方の発色現像剤組成物を調製した。

〔試験に用いた発色現像剤組成物の処方〕

蛍光増白剤 A (実施例 1 に記載)	12.0 g
蛍光増白剤 B (実施例 1 に記載)	12.0 g
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーン KF351A/信越化学工 (株) 製)	0.35 g
エチレンジアミン 4 酢酸	15.0 g
ジナトリウム -N,N- ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	30.0 g
アルカノールアミン	表 6 参照
水酸化カリウム	18.5 g
水酸化ナトリウム	24.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.60 g
臭化カリウム	0.04 g
ポリエチレングリコール	表 6 参照
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホ アミドエチル) アニリン・3/2 硫酸水塩・モノハイドレート	60.0 g
炭酸カリウム	100.0 g
pH	13.0
水を加えて全量	1 リットル

【0142】

【表 6】

(表 6)

試料 番号	添 加 物		経 時 安 定 性	
	化合物	(g/リットル)	保恒剤 残存率(%)	白地部濃度増加 (ΔD_0)
⑬	—	—	85	0.01
⑭	トリイソプロパノールアミン	(30)	91	0.003
⑮	エタノールアミン	(30)	89	0.005
⑯	ポリエチレングリコール 分子量100	(30)	87	0.007
⑰	同 上 分子量400	(30)	89	0.005
⑱	同 上 分子量1500	(30)	88	0.008
⑲	(トリイソプロパノールアミン ポリエチレングリコール 分子量400	(30)	92	0.001

【0143】表 6 において、試料 (13) は上記処方において表 6 中に記載の添加化合物をすべて含んでいない処方であり、試料 (14) ~ (19) は、この処方に表 6 記載の添加物を加えたものである。試料 (19) は、

【0144】3. 発色現像剤組成物の充填試料の経時試験

表 6 の 7 通りの組成物を容器番号 3 の HDPE 容器に各 1300 ミリリットルずつ充填して、容器のキャップを閉めたのち、実施例 1 と同様に 30°C で相対湿度 60% RH の恒温恒湿槽内に各 6 か月保存し、保存期間中の各発色現像剤組成物試料のジナトリウム-N,N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミンの濃度変化を高速液体クロマトグラフで測定して初期濃度に対する残存

率を算出した。各試料の保恒剤残存率も、表 6 に示す。

【0145】4. 写真性試験

感光材料としてカラーペーパー試料 (富士写真フィルム (株) 製フジカラーペーパー SUPER FA9) を用い、現像処理は、これも後に示す処理工程にしたがった。その現像液には、発色現像剤組成物試料 (13) ~ (19) のそれぞれを水で 4 倍に希釈して補充液を調製し、さらにこれに 25% の水希釈を行うとともに、塩化ナトリウム 10 g/リットルを添加して硫酸で pH を 10.2 に調節して現像液を調製し、実験用の小型現像機の現像槽にそれぞれの現像液を満たして対応する補充液を補充しながら現像を行った。現像処理は、これも後に示す現像処理方法に従って行った。写真特性の評価は、発色現像剤組成物 (13) ~ (19) の経時試験前の組成物で作った現像液と経時させた組成物試料で調製した現像液によりそれぞれ現像して経時試験中の写真性の変化を調べることによって行った。写真特性の安定性の目安として経時中の白地のステインの変化値すなわち未露光部の青フィルター光反射濃度値 (D_0 と略す) の変化値を用いた。

【0146】5. 結果

試験結果も表 6 に併せて示した。各試料とも保恒剤残存率が 85% 以上であって、かつ白地の濃度値の増加も 0.01 以下であって実用条件を満たしている。なお、この試験条件における白地の濃度値の増加の実用限界は 0.02 である。試料 (13) との比較によってアルカノールアミン及びポリエチレングリコールの添加によってさらに組成物が安定化すること、またそれらを組み合わせることでさらに効果が増すことが示された。また、アルカノールアミンの中では、トリイソブ

ロパノールアミンが、ポリエチレングリコールの中では、分子量 400 のものが優れていることも示された。

【0147】〔写真特性試験方法〕

(1) 現像処理工程

【0148】

処理工程	温 度	時 間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス(1)	38.0℃	20秒	—
リンス(2)	38.0℃	20秒	—
リンス(3)**	38.0℃	20秒	—
リンス(4)**	38.0℃	20秒	121ミリリットル
乾燥	80℃	30秒	

(注)

* 感光材料 1 m² 当たりの補充量

〔漂白定着液〕

水

チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)

m-カルボキシメチルベンゼンスルフィン酸

エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム

エチレンジアミン四酢酸

硝酸 (67%)

イミダゾール

亜硫酸アンモニウム

メタ重亜硫酸カリウム

水を加えて

pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)

* 【0150】

〔タンク液〕

800ミリリットル

107.0ミリリットル

8.3 g

47.0 g

1.4 g

16.5 g

14.6 g

16.0 g

23.1 g

1000ミリリットル

6.5

〔補充液〕

800ミリリットル

214.0ミリリットル

16.5 g

94.0 g

2.8 g

33.0 g

29.2 g

32.0 g

46.2 g

1000ミリリットル

6.5

【0151】

〔リンス液〕

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム

脱イオン水 (導電度 5 μs/cm 以下)

pH

〔タンク液〕

0.02 g

1000ミリリットル

6.5

〔補充液〕

0.02 g

1000ミリリットル

6.5

【0152】

【発明の効果】一剤構成の発色現像剤組成物の比重値と、容器の酸素透過速度をそれぞれ一定の範囲に調節することによって、本来酸素透過性の大きいポリオレフィン容器（とくにHDPE）を用いて発色現像剤組成物を安定に保存することが可能となり、したがって環境保全の面では容器の再生使用が可能で、現像作業面でも処理剤組成物から補充液の調製が簡単で取扱い性がよく、写真性能の面でも安定に保たせることができる。また、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール及び一般式(A)のアルカノールアミンを組成物中に添加することによって現像剤組成物の安定性がさらに増大する。

***富士写真フイルム社製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装着し、リンス(3)からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調製し、1日10時間温調循環させた。リンスは(1)から(4)への4タンク向流方式とした。

【0149】(2) 処理液

各処理液のうちカラー現像補充液とタンク液は、上記2~4に述べた容器入りの経時試験液とあらたに調製した組成物を使用し、漂白定着液とリンス液は次の処方のものを使用した。

【0150】

〔タンク液〕

800ミリリットル

107.0ミリリットル

8.3 g

47.0 g

1.4 g

16.5 g

14.6 g

16.0 g

23.1 g

1000ミリリットル

6.5

〔補充液〕

800ミリリットル

214.0ミリリットル

16.5 g

94.0 g

2.8 g

33.0 g

29.2 g

32.0 g

46.2 g

1000ミリリットル

6.5

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像剤組成物を用いる現像処理方法の一実施例が採用されたプリンタプロセッサを示す概略構成図である。

【図2】本発明の現像剤組成物を用いる現像処理方法の一実施例が採用されたプリンタプロセッサを示す斜視である。

【図3】装填部近傍の正面図である。

【図4】装填部近傍の側面図である。

【図5】本発明の一実施形態に係わる現像剤組成物用容器の分解斜視図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係わる現像剤組成物用容器を示す図である。

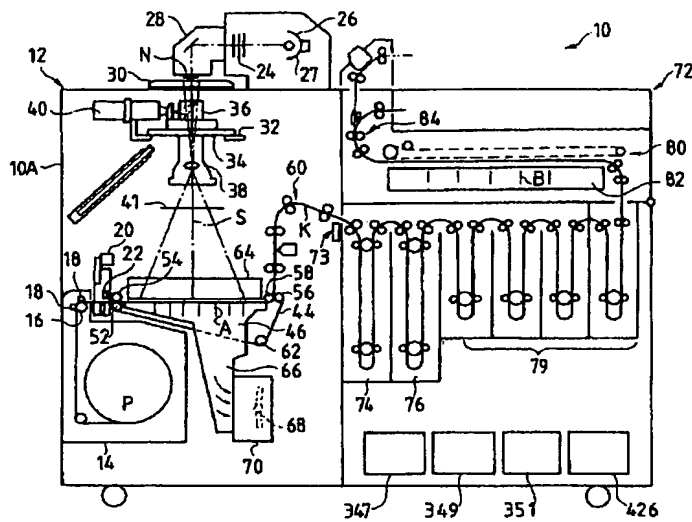
41

42

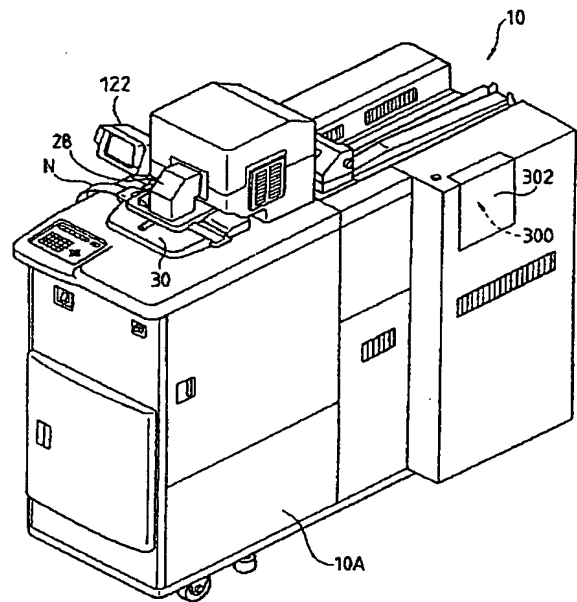
【符号の説明】

- | | | | |
|---------|----------------|---------|-------------------|
| 7 3 | 感光材料処理量検出手段 | 1 3 0 8 | ポリエチレンシート (シート部材) |
| 1 2 2 | 表示装置 (警報手段) | 1 3 1 0 | キャップ (固定部材) |
| 3 0 0 | 充填部 | 1 3 1 2 | 底部 |
| 1 3 0 0 | ボトル (写真処理剤用容器) | 1 3 1 4 | 開口部 |
| 1 3 0 2 | 容器本体 | N | 現像済みカラーネガフィルム |
| 1 3 0 4 | 雄ネジ (ネジ部) | P | カラーペーパー |

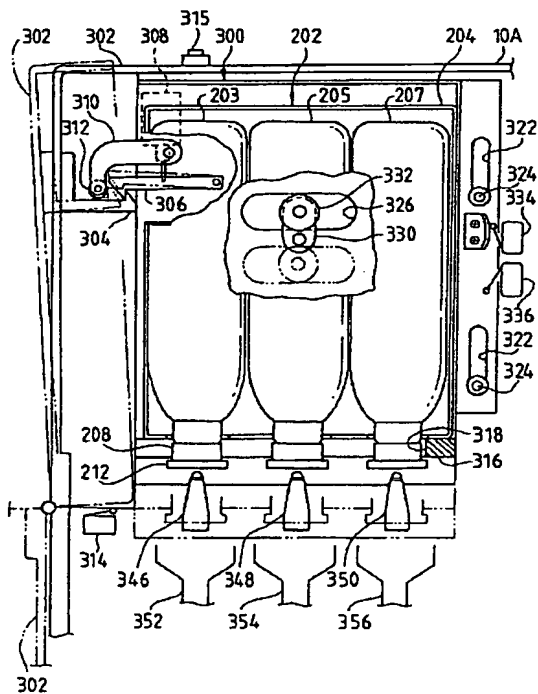
【図 1】



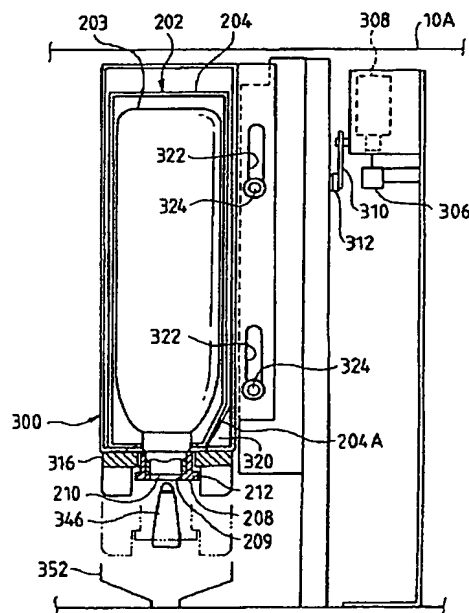
【図 2】



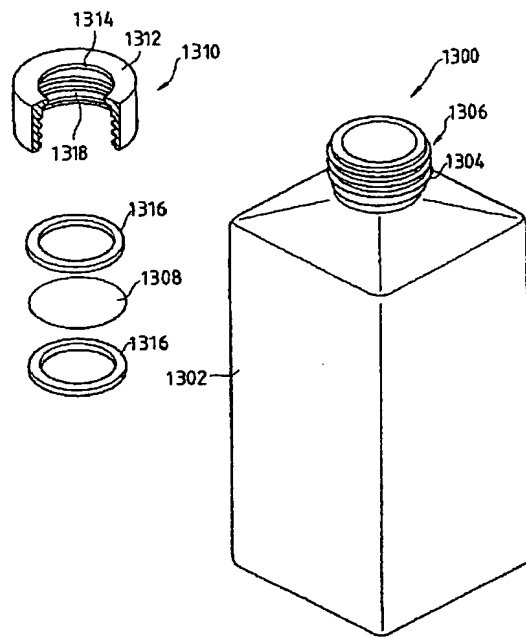
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

